

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-113455

(43)Date of publication of application : 14.05.1991

(51)Int.Cl.

G03G 5/05

C08G 64/06

C08G 64/40

(21)Application number : 01-251585

(71)Applicant : MITA IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.09.1989

(72)Inventor : KATSUKAWA MASAHIRO
KIMOTO KEIZO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the adhesion of a layer to the base by specifying the glass transition temp. of the layer contg. specified bisphenol Z type polycarbonate as binding resin.

CONSTITUTION: The glass transition temp. of a layer contg. bisphenol Z type polycarbonate represented by formula I as binding resin is regulated to $\geq 62^{\circ}\text{C}$. Since the glass transition temp. of the layer contg. the bisphenol Z type polycarbonate having superior mechanical strength is above heating temp. at the time of use, large difference in physical properties is not produced between the layer and the base even in a heated state and the adhesion of the layer to the base is improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

[Number of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

OFFICE OF THE ATTORNEY GENERAL

00-1-9492

00-1-9492

00-1-9492

00-1-9492

00-1-9492

THIS PAGE BLANK (uspto)

00-1-9492

00-1-9492

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-113455

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)5月14日

G 03 G 5/05
C 08 G 64/06
64/40

1 0 1
NPT
NPY

6906-2H
8933-4 J
8933-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 平1-251585

⑰ 出 願 平1(1989)9月27日

⑱ 発 明 者 勝 川 雅 人

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会
社内

⑲ 発 明 者 木 元 恵 三

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会
社内

⑳ 出 願 人 三田工業株式会社

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

㉑ 代 理 人 弁理士 亀井 弘勝

外1名

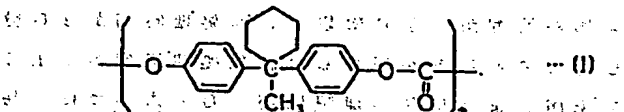
明 細 書

1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

1. 下記一般式(I)で表されるビスフェノールA型のポリカーボネートを結着樹脂として含有する層を備えた電子写真感光体において、上記層のガラス転移温度が62℃以上になっていることを特徴とする電子写真感光体。



3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

この発明は、複写機等の画像形成装置に使用される電子写真感光体に関するものである。

<従来の技術>

近時、いわゆるカールソンプロセスを利用した、複写機等の画像形成装置においては、光照射によ

り電荷を発生させる電荷発生材料と、発生した電荷を輸送する電荷輸送材料とを併用することにより、電荷発生機能と電荷輸送機能とを分離した、いわゆる機能分離型のものが、高感度化が容易であるため、多用されている。この機能分離型の感光体としては、上記電荷発生材料を含有した電荷発生層と、電荷輸送材料を含有した電荷輸送層とを備えた積層型の感光層を、導電性基体の表面に形成した積層型のものと、電荷発生材料および電荷輸送材料を含有した単層型の感光層を、導電性基体の表面に形成した単層型のものがある。

また、上記機能分離型の感光体においては、導電性基体の表面に形成された単層型または積層型の感光層の全体を、上記電荷発生材料や電荷輸送材料等の機能成分を結着樹脂中に含有させた有機の層とした有機感光体や、上記積層型の感光層の一部を、上記有機の層とした複合型感光体が、材料の選択幅が広く、生産性に優れ、且つ機能設計の自由度が高いために好適に用いられている。

上記各有機層を構成する結着樹脂としては、

種々の合成樹脂材料が用いられるが、特に、機械的強度等の物性に優れたポリカーボネートが好ましく用いられている。

また、上記ポリカーボネートには、原料となるビスフェノールの種類によって種々のタイプがあるが、特に、ビスフェノールZ型のポリカーボネート〔ポリ(4,4'-ジクロロヘキシリデンジフェニル)カーボネート〕が、塗布液としての塗布性や、膜の物性等に優れるため、好適に使用されている。

<発明が解決しようとする課題>

ところが、上記ビスフェノールZ型のポリカーボネートは、下地、特に導電性基材等の表面に対する密着性が悪く、連続して画像を形成する際等に剥離しやすいという問題があった。

上記剥離は、ビスフェノールZ型のポリカーボネートを結着樹脂として含有する層のガラス転移温度が、画像形成時の電子写真感光体の加熱温度(60℃前後)よりも低いため、加熱状態において、層と下地との間で熱膨張率等の物性の差が大

が生じることがなく、層の下地に対する密着性が高い。

以下に、この発明を詳細に説明する。

この発明の構成は、ビスフェノールZ型のポリカーボネートを結着樹脂として含有する有機の層(以下「特定層」という)を備えた、種々のタイプの感光層を有する電子写真感光体に適用することができるが、特に、金属等の異種の材料からなる下地表面と直接に接触する、下記の各層に好ましく適用される。

- ① 結着樹脂中に電荷発生材料と電荷輸送材料とを含有し、導電性基材の表面に形成される単層型の有機感光層。
- ② 有機の電荷発生層と有機の電荷輸送層とが導電性基材の表面に積層された積層型の有機感光層における、下側の層。
- ③ 半導体材料の薄膜からなる電荷発生層の上に有機の電荷輸送層が積層された複合型の感光層における、当該電荷輸送層。

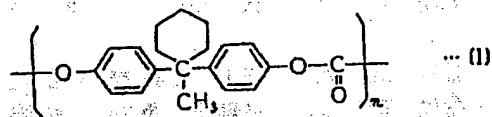
上記ビスフェノールZ型のポリカーボネートを

きくることが原因であると考えられる。

この発明は、以上の事情に鑑みてなされたものであって、膜の物性等に優れたビスフェノールZ型のポリカーボネートを結着樹脂として含有し、しかも下地に対する密着性に優れた層を備えた電子写真感光体を提供することを目的としている。

<課題を解決するための手段および作用>

上記課題を解決するための、この発明の電子写真感光体は、下記一般式(I)で表されるビスフェノールZ型のポリカーボネートを結着樹脂として含有する層を備えた電子写真感光体において、上記層のガラス転移温度が62℃以上になっていることを特徴としている。



上記構成からなる、この発明の電子写真感光体においては、層のガラス転移温度が、電子写真感光体の使用時の加熱温度よりも高いので、加熱状態においても、層と下地との間の物性に大きな差

含有する特定層のガラス転移温度を62℃以上にするためには、ガラス転移温度の高い樹脂をブレンドする等、種々の方法が考えられるが、特定層を熱処理することにより、当該層中のポリカーボネートの結晶性を高めて、そのガラス転移温度を上昇させる方法によれば、単に加熱するだけで特定層のガラス転移温度を62℃以上にできるので、大掛かりな装置等を必要とせず、簡単に、この発明の電子写真感光体を製造することが可能となる。

なお、上記熱処理の条件は特に限定されないが、熱処理温度が110℃以上、熱処理時間が30分以上であることが好ましい。熱処理温度が110℃未満、または熱処理時間が30分未満では、特定層中のポリカーボネートの結晶性を十分に高めることができないからである。また、上記熱処理温度は、特定層中に含まれる電荷発生材料や電荷輸送材料等の機能成分の昇華、分解等を防止するために、130℃以下であることが好ましい。

上記加熱条件による熱処理は、ビスフェノールZ型のポリカーボネートを含有する塗布液を下地

表面に塗布して特定層を形成する際に、特定層の乾燥と同時に進めても良いし、既に乾燥、固化した特定層に対して進めても良い。

また、上記特定層には、当該特定層のガラス転移温度に影響を与えない範囲で、他の結着樹脂を併用することもできる。上記他の結着樹脂としては、例えばビスフェノールA型のポリカーボネート等、ビスフェノールZ型以外のポリカーボネートや、熱硬化性シリコン樹脂；エポキシ樹脂；ウレタン樹脂；硬化性アクリル樹脂；アルキッド樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；シアリルフタレート樹脂；フェノール樹脂；尿素樹脂；ベンゾグアナミン樹脂；メラミン樹脂；スチレン系重合体；アクリル系重合体；スチレン-アクリル系共重合体；ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレン、アイオノマー等のオレフィン系重合体；ポリ塩化ビニル；塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体；ポリ酢酸ビニル；飽和ポリエステル；ポリアミド；熱可塑性ウレタン樹脂；ポリアリレート；ポリスルホン；

ケトン樹脂；ポリビニルブチラール；ポリエーテル等が挙げられる。なお、ビスフェノールZ型のポリカーボネートを含む上記各結着樹脂は、上記特定層の他、積層型の有機感光層のうちの上側の層、並びに、前記各タイプの感光層の最表層に必要に応じて形成される表面保護層等の有機の層を構成するためにも用いられる。

この発明の電子写真感光体においては、上記特定層のガラス転移温度以外の点については、従来と同様に構成することができる。

例えば、前記各タイプの感光層のうち、複合型感光層において、電荷発生層として用いられる薄膜を構成する半導体材料としては、 α -Se、 α -As、Se、 α -Se-As-Te等のアモルファスカルコゲン化合物やアモルファスシリコン(α -Si)が挙げられる。上記半導体材料からなる薄膜状の電荷発生層は、真空蒸着法、グロー放電分解法等の公知の薄膜形成方法によって、導電性基材の表面に形成することができる。

特定層が単層型の有機感光層や、積層型或いは

複合型の感光層のうちの電荷輸送層である場合に、特定層中に含有される電荷輸送材料としては、例えばテトラシアノエチレン；2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレン等のフルオレン系化合物；9-カルバゾリルイミノフルオレン等のフルオレン系化合物；ジニトロアントラセン等のニトロ化合物；無水ゴハク酸；無水マレイン酸；ジプロモ無水マレイン酸；トリフェニルメタン系化合物；2, 5-ジ(4-ジメチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール系化合物；9-(4-ジエチルアミノステリル)アントラセン等のステリル系化合物；ポリ-N-ビニルカルバゾール等のカルバゾール系化合物；1-フェニル-3-(p-ジメチルアミノフェニル)ピラゾリン等のピラゾリン系化合物；4, 4', 4'-トリス(N, N-ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン、3, 3'-ジメチル-N, N, N', N'-テトラキス-4-メチルフェニル(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン等のアミン誘導体；1, 1'-ビス(4-

ジエチルアミノフェニル)-4, 4'-ジフェニル-1, 3-ブタジエン等の共役不飽和化合物；4-(N, N-ジエチルアミノ)ベンズアルデヒド-N, N-ジフェニルヒドラゾン等のヒドラゾン系化合物；N, N, N', N'-テトラキス(3-トリル)-1, 3-フェニレンジアミン、N, N'-ビス(4-トリル)-N, N'-ビス(3-トリル)-1, 3-フェニレンジアミン等のm-フェニレンジアミン系化合物；インドール系化合物、オキサゾール系化合物、イソオキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、ピラゾール系化合物、ピラゾリン系化合物、トリアゾール系化合物等の含窒素環式化合物；縮合多環族化合物等が挙げられる。なお、上記電荷輸送材料の中でも、前記ポリ-N-ビニルカルバゾール等の光導電性を有する高分子材料は、結着樹脂としても使用することができる。

一方、特定層が単層型の有機感光層や、積層型の有機感光層のうちの電荷発生層である場合に、

特定層中に含有される電荷発生材料としては、例えば前記半導体材料の粉末；ZnO、CdS等のII-VI族微結晶；ビリリウム塩；アゾ系化合物；ビスアゾ系化合物； α 型、 β 型、 γ 型等の結晶型を有するアルミニウムフタロシアニン、銅フタロシアニン、メタルフリーフタロシアニン、チタニルフタロシアニン等のフタロシアニン系化合物；アンサスロン系化合物；インジゴ系化合物；トリフェニルメタン系化合物；スレン系化合物；トルイジン系化合物；ピラソリン系化合物；キナクリドン系化合物；ピロロピロール系化合物が挙げられる。これらの電荷発生材料は、それぞれ単独で用いられる他、複数を併用することもできる。

前述した各タイプの感光層のうち、単層型の有機感光層における、結着樹脂100重量部に対する電荷発生材料の含有量は、2～200重量部の範囲内、特に3～15重量部の範囲内であることが好ましい。また、結着樹脂100重量部に対する、電荷輸送材料の含有量は、40～200重量部の範囲内、特に50～100重量部の範囲内である

上記電荷発生層の厚みは特に限定されないが、0.01～3 μ m、特に0.1～2 μ mの範囲内であることが好ましい。

積層型の有機感光層または複合形感光層を構成する各層のうち、電荷輸送層における、結着樹脂100重量部に対する電荷輸送材料の含有量は、10～500重量部の範囲内、特に25～200重量部の範囲内であることが好ましい。電荷輸送材料の含有量が10重量部未満では、電荷輸送能が十分でなく、500重量部を超えると、電荷輸送層の機械的強度が低下する虞がある。

上記電荷輸送層の厚みは特に限定されないが、2～100 μ m、特に5～30 μ mの範囲内であることが好ましい。

また、上記各タイプの感光層の最表層に形成することができる表面保護層は、前記結着樹脂を主成分とし、その他必要に応じて、導電性付与材やベンゾキノン系紫外線吸収剤等の添加剤を適宜量含有させることができる。

上記表面保護層の厚みは、0.1～10 μ m、特

ことが好ましい。電荷発生材料の含有量が2重量部未満、または、電荷輸送材料の含有量が40重量部未満では、感光体の感度が不十分になったり、残留電位が大きくなったりする虞がある。一方、電荷発生材料の含有量が20重量部を超えた場合、または、電荷輸送材料の含有量が200重量部を超えた場合には、感光体の耐摩耗性が不足する虞がある。

上記単層型の有機感光層の厚みは特に限定されないが、従来の単層型の有機感光層と同程度、すなわち、10～50 μ m、特に15～25 μ mの範囲内であることが好ましい。

積層型の有機感光層を構成する各層のうち、有機の電荷発生層における、結着樹脂100重量部に対する電荷発生材料の含有量は、5～500重量部の範囲内、特に10～250重量部の範囲内であることが好ましい。電荷発生材料の含有量が5重量部未満では、電荷発生能が小さ過ぎ、500重量部を超えると、基材や隣設する他の層との密着性が低下する虞がある。

に2～5 μ mの範囲内であることが好ましい。

なお、前記各タイプの感光層のうちの有機の層や、上記表面保護層等に酸化防止剤を併用すると、酸化の影響を受けやすい構造を持つ、電荷輸送材料等の機能成分の酸化による劣化を防止することができる。

上記酸化防止剤としては、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、トリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオールビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)・N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒ

ドロキシ-ヒドロシナマミド)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン等のフェノール系酸化防止剤が挙げられる。

上記各タイプの感光層が表面に形成される導電性基材は、電子写真感光体が組み込まれる画像形成装置の機構、構造に対応して、シート状あるいはドラム状等、適宜の形状に形成される。

上記導電性基材は、全体を金属等の導電性材料で構成しても良く、また、基材自体は導電性を有さない構造材料で形成して、その表面に導電性を付与しても良い。

導電性基材の全体を導電性材料で構成する、前者の場合に使用される導電性材料としては、表面がアルマイト処理された、または未処理のアルミニウム、銅、スズ、白金、金、銀、バナジウム、モリブデン、クロム、カドミウム、チタン、ニッケル、パラジウム、インジウム、ステンレス鋼、真鍮等の金属材料が好ましく、特に、硫酸アルマイト法による陽極酸化を行い、酢酸ニッケルで封

孔処理したアルミニウムが好ましく用いられる。

一方、導電性を有さない構造材料からなる基材の表面に導電性を付与する後者の場合には、合成樹脂製基材やガラス基材の表面に、上記例示の金属や、ヨウ化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム等の導電性材料からなる薄膜が、真空蒸着法、湿式めっき法等の公知の膜形成方法によって形成された構造、上記合成樹脂成形品やガラス基材の表面に上記金属材料等のフィルムがラミネートされた構造、または、上記合成樹脂製基材やガラス基材の表面に、導電性を付与する物質が注入された構造等を採用することができる。

なお、導電性基材は、必要に応じて、シランカップリング剤やチタンカップリング剤等の表面処理剤で表面処理を施し、感光層との密着性を高めても良い。

以上で説明した各タイプの感光層のうち、特定層を含む有機の各層および表面保護層は、前述した各成分を含有する各層用の塗布液を調整し、これら塗布液を、前述した層構成を形成し得よう

に、各層毎に順次導電性基材上に塗布し、乾燥または硬化させることで層形成することができる。

なお、上記塗布液の調製に際しては、使用される粘着樹脂等の種類に応じて種々の溶剤を使用することができる。上記溶剤としては、n-ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素；ジクロロメタン、四塩化炭素、クロロベンゼン、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、アリルアルコール、シクロペンタノール、ベンジルアルコール、フルフリルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール類；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類；ジメチ

ルホルムアミド；ジメチルスルホキシド等、種々の溶剤が挙げられ、これらは一種または二種以上を混合して用いられる。また、上記塗布液を調整する際、分散性、塗工性等を向上させるため、界面活性剤やレベリング剤等を併用しても良い。

また、上記塗布液は従来慣用の方法、例えばミキサー、ボールミル、ペイントシェーカー、サンドミル、アトライター、超音波分散機等を用いて調製することができる。

<実施例>

以下に、実施例に基づき、この発明をより詳細に説明する。

実施例1～3、比較例1, 2

粘着樹脂としてのポリ- (4, 4'-シクロヘキシリデンジフェニル) カーボネート (三菱瓦斯化学社製、商品名Z-200) 100重量部、電荷発生材料としてのN, N'-ジ(3, 5-ジメチルフェニル) ペリレン3, 4, 9, 10-テトラカルボキシジイミド5重量部およびX型メタルフリーフタロシアニン (大日本インキ社製)

0, 2重畳部、電荷輸送材料としての3, 3'-ジメチル-N, N, N', N'-テトラキス-4-メチルフェニル(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン100重畳部、酸化防止剤としての2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレソール(川口化学社製、商品名アンテージBHT)5重畳部を、所定量のテトラヒドロフランと共に超音波分散器で混合分散させて単層型感光層用塗布液を調製した。この塗布液を外径78mm×長さ344mmのアルミニウム素管上に塗布し、常温で乾燥させた後、暗所において、表1に示す熱処理条件で熱処理して、同表中に示すガラス転移温度を有する、厚み約22μmの単層型感光層を備えたドラム型の電子写真感光体を作製した。なお、ガラス転移温度は、示差走査熱量測定(DSC法)により測定した。

非脱膜試験

上記各実施例並びに比較例で作製した電子写真感光体を複写機(三田工業社製、DC-1655型機)に装填して500枚の複写処理を行った後、

各感光体に対し、カッターナイフにより、1mm×1mm、および5mm×5mmの非脱膜試験目をつけ、ニチバンテープで剥離試験を行って、感光層の剥離を観察した。そして、上記1mm×1mm、および5mm×5mmの非脱膜試験目のうち、感光体から剥離しなかった枚数を記録した。また、この非脱膜試験において、16枚中8枚以上が剥離したものを×、剥離が8枚未満であったものを○で評価した。以上の結果を次表に示す。

(以下余白)

表

実施例	非脱膜試験 (16枚中の中の非脱膜枚数)	評価	ガラス転移温度 (℃)		熱処理条件 温度(℃)	時間 (分)
			1mm目	5mm目		
実施例1	16/16	○	82	0	130	30
実施例2	16/16	○	74	0	120	30
実施例3	16/16	○	62	0	110	30
比較例1	8/16	×	60	0	100	30
比較例2	2/16	×	52	5	90	30

上記表の結果より、単層型感光層のガラス転移温度が62℃以上である実施例1～3の電子写真感光体は、何れも、ガラス転移温度が上記値を下回る比較例1, 2に比べて、非脱膜試験による感光層の剥離が少なく、密着性に優れたものであることが判明した。

<発明の効果>

この発明の電子写真感光体は、以上のように構成されており、機械的強度等に優れたビスフェノールZ型のポリカーボネートを結着樹脂として含有する層のガラス転移温度が、電子写真感光体の使用時の加熱温度よりも高いので、加熱状態においても、層と下地との間の物性に大きな差が生じることがなく、層の下地に対する密着性が高いものとなる。

特許出願人 三田工業株式会社

代理人 井理士 亀井弘勝

(ほか1名)

手 続 補 正 書(自発)

平成2年10月11日

特許庁長官 植 松 敏 殿

1. 事件の表示

平成1年 特 許 願 第251585号

2. 発明の名称

電 子 写 真 感 光 体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 (615) 三田工業株式会社

4. 代 理 人

住 所 大阪市中央区西心斎橋2丁目2番3号

第三松豊ビル4階 番08 (211)9321

氏 名 (7515)井上 竜 井 弘 勝

住 所 大阪市中央区西心斎橋2丁目2番3号

第三松豊ビル4階 番08 (211)9321

氏 名 (9270)井上 渡 辺 隆 文

5. 補正命令の口付(自発)

6. 補正の対象

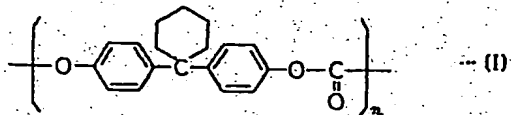
明細書中、特許請求の範囲

および発明の詳細な説明の各欄(2, 10, 15)

7. 補正の内容

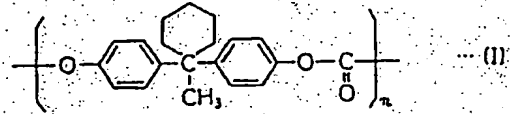
2. 特 許 請 求 の 範 囲

1. 下記一般式(I)で表されるビスフェノールZ型のポリカーボネートを結着樹脂として含有する層を備えた電子写真感光体において、上記層のガラス転移温度が6.2℃以上になっていることを特徴とする電子写真感光体。

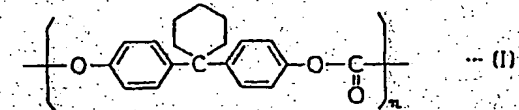


(1) 明細書の特許請求の範囲の記載を別紙の通り訂正する。

(2) 明細書第4頁に記載の



」を



」と

訂正する。

THIS PAGE BLANK (USPTO)